

(18)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100320 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2006/062462

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60/734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : GILBEAU,
Patrick [BE/BE]; Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090
Braine-le-Comte (BE).

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par
l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HYDROCARBONS INTO CHLOROHY-
DRINS

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES POLY HYDROXYLES EN CHLORHY-
DRINES

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing chlorohydrin which consists in (a) reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or a mixture thereof, with a chlorinating agent to obtain a mixture containing chlorohydrin, esters of chlorohydrin and water; (b) subjecting at least one fraction of the mixture obtained at step (a) to a distillation and/or stripping treatment to obtain one part concentrated in water, in chlorohydrin and in ester of chlorohydrin; (c) subjecting at least one fraction of the part obtained at step (b) to a separation process in the presence of at least one additive to obtain a portion concentrated in chlorohydrin and in esters of chlorohydrin and which contains less than 40 wt. % of water.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de préparation d'une chlorhydrine dans lequel: (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau, (b) on soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine, (c) on soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

WO 2006/100320 A2

Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into
chlorohydrins

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all
5 filed on 8 November 2005, the content of all of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a process for preparing a chlorohydrin.

Chlorohydrins are reaction intermediates in the preparation of epoxides. Dichloropropanol, for example, is a reaction intermediate in the preparation of
10 epichlorohydrin and of epoxy resins (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

According to known processes it is possible to obtain dichloropropanol in particular by hypochlorinating allyl chloride, by chlorinating allyl alcohol and by hydrochlorinating glycerol. This latter process has the advantage that the
15 dichloropropanol can be obtained starting from fossil raw materials or from renewable raw materials, and it is known that natural petrochemical resources, from which the fossil materials are obtained, such as petroleum, natural gas or coal, for example, are limited in their terrestrial availability.

Application WO 2005/054167 of SOLVAY S.A. describes a process for
20 preparing dichloropropanol by reacting glycerol with hydrogen chloride in the presence of a catalyst such as adipic acid. In this process a mixture of water and the dichloropropanol is separated off by azeotropic distillation, from which the dichloropropanol is subsequently separated by decantation. The dichloropropanol contains significant amounts of water, whose removal may
25 give rise to an extra cost which is prohibitive for the economics of the process.

The aim of the invention is to provide a process for preparing a chlorohydrin that does not exhibit these drawbacks.

The invention accordingly provides a process for preparing a chlorohydrin, comprising the following steps :

- 30 (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating

agent so as to give a mixture containing chlorohydrin, chlorohydrin esters and water

- 5 (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters
- (c) at least a fraction of the part obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to give a portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

10 The separating operation of step (c) is preferably a decantation.

It has been found that, by using at least one additive in step (c) of the process according to the invention, it is possible to obtain more rapid demixing of the concentrated part obtained in step (b), to obtain more rapid decantation and to recover a portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters, and containing less water, than when a step (c) separating operation is carried out in the absence of the additive.

15

It has also been found, surprisingly, that the presence of the additive in the portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that is obtained in step (c) does not disrupt the preparation processes downstream of the process for preparing the chlorohydrin, such as a process for preparing an epoxide by dehydrochlorinating the chlorohydrin, for example.

20

The term " polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon " refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

25

Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon bearing the hydroxyl functional group (OH) cannot possess more than one OH group and must have sp³ hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention must contain at least two sp³-hybridized carbon atoms carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon includes any hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including the higher, vicinal or contiguous orders of these repeating units. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer such as

30

35

polyvinyl alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

5 The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic moieties or heteroatoms, including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures thereof.

Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention comprise, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propanediol (propylene glycol), 1,3-propanediol, 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol),
10 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclohexanedimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as " glycerol " or " glycerin "), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example,
15 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol or
20 glycerol is the most preferred.

The esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the process for preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the process for preparing the chlorohydrin. Examples of esters of the
25 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon comprise ethylene glycol monoacetate, propanediol monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates, glycerol diacetates and mixtures thereof.

The term " chlorohydrin " is used here in order to describe a compound containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom attached to
30 different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Accordingly the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins. In that case the " product " chlorohydrin is more chlorinated than the starting chlorohydrin, in other words has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups
35 than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least

two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol, 2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two thereof.

The term "epoxide" is used herein to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. Generally speaking, the carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may contain atoms other than carbon atoms and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide, glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or the mixture thereof in the process according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials.

By fossil raw materials are meant materials obtained from the processing of petrochemical natural resources, such as petroleum, natural gas and coal, for example. Among these materials preference is given to organic compounds containing 2 and 3 carbon atoms. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, allyl chloride, allyl alcohol and "synthetic" glycerol are particularly preferred. By "synthetic" glycerol is meant a glycerol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is ethylene glycol, ethylene and "synthetic" ethylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" ethylene glycol is meant an ethylene glycol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is propylene glycol, propylene and "synthetic" propylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" propylene glycol is meant a propylene glycol generally obtained from petrochemical resources.

By renewable raw materials are meant materials obtained from the processing of renewable natural resources. Among these materials preference is given to "natural" ethylene glycol, "natural" propylene glycol and "natural" glycerol. "Natural" ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained for example by conversion of sugars by thermochemical processes, it being possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow", Energetics, Incorporated for

the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of these processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the
5 catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenation of xylose. The xylose may for example be obtained by hydrolysis of the hemicellulose present in maize fibres. By "natural glycerol" or "glycerol obtained from renewable raw materials" is meant, in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol obtained during conversions of animal or vegetable oils
10 or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used to prepare natural glycerol, mention may be made of all common oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, babassu oil, former or new (low erucic acid) colza oil, sunflower oil, maize oil,
15 castor oil and cotton oil, peanut oil, soya bean oil, linseed oil and crambe oil, and all oils obtained, for example, from sunflower plants or colza plants obtained by genetic modification or hybridization.

It is also possible to employ used frying oils, various animal oils, such as fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

20 Among the oils used mention may also be made of oils which have been partly modified by means, for example, of polymerization or oligomerization, such as, for example, the "stand oils" of linseed oil and of sunflower oil, and blown vegetable oils.

A particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of
25 animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is
30 selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process can be a process for producing biodiesel.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the
35 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be as described in the patent application "Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated

aliphatic hydrocarbons", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

5 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal content, expressed in elemental form, is greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

10 In the process according to the invention it is preferred to use glycerol obtained starting from renewable raw materials.

In the process according to the invention, the decantation operation results in at least two condensed phases being obtained, which are preferably liquid. The portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water is preferably a liquid phase.

15 In the process according to the invention, the decantation operation leads with particular preference to two liquid phases being obtained. The phase which corresponds to the portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters will be referred to as the organic phase. The phase corresponding to the other portion will be referred to as the aqueous phase.

20 The weight ratio of the decanted phases varies depending on the nature of the chlorinating agent employed and on the amount of chlorinating agent in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters. The percentage of the mass of the organic phase in the total mass of organic phase and aqueous phase is generally greater than or equal to 1, often greater than or equal to 10, frequently greater than or equal to 20 and in particular greater than or equal to 40. This ratio is generally less than or equal to 99, often greater than or equal to 90, frequently less than or equal to 80 and in particular greater than or equal to 60.

30 The additive present in step (c) may be an acid, a salt or a mixture of the two. The acid and the salt may be organic or inorganic. Preference is given to using an inorganic salt or acid.

35 In a first embodiment of the process according to the invention an inorganic acid is used. The latter may be selected from hydrogen halides, sulphuric, sulphurous, sulphydric, nitric, nitrous, phosphoric, phosphorous, perchloric, chloric, chlorous, hypochlorous, carbonic, boric acid and mixtures thereof. Preference is given to using hydrogen halides and especially hydrogen

chloride. When the acid is hydrogen chloride it may be used in gaseous form, in liquid form or in the form of aqueous or organic solutions. It is preferred to use it in gaseous form or in the form of aqueous solutions.

5 The amount of acid in the fraction of the concentrated part separated off in step (b) and subjected to the decantation operation is generally greater than or equal to 0.01 g/kg, often greater than or equal to 0.3 g/kg, frequently greater than or equal to 3 g/kg and in particular greater than or equal to 25 g/kg. This amount is generally less than or equal to 110 g/kg, frequently less than or equal to 80 g/kg and in particular less than or equal to 65 g/kg.

10 The amounts of acid in the aqueous and organic phases separated in step (c) may be readily deduced from the ternary compositional diagrams of the chlorohydrin/water/acid mixtures. A ternary diagram of this kind for the 1,3-dichloropropanol/water/hydrogen chloride mixture may be found in G.P. Gibson, The preparations, properties, and uses of glycerol derivatives.
15 Part III. The chlorohydrins, pages 970 to 975.

 The amount of acid in the aqueous phase separated in step (c) is generally greater than or equal to 30 g/kg, often greater than or equal to 50 g/kg, frequently greater than or equal to 75 g/kg and in particular greater than or equal to 100 g/kg. This amount is generally less than or equal to 170 g/kg, frequently less
20 than or equal to 150 g/kg and in particular less than or equal to 130 g/kg.

 In a first variant of the first embodiment of the process according to the invention, the acid is present in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that is separated off in step (b).

25 In a second variant of the first embodiment of the process according to the invention, the acid is not present in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that was separated off in step (b), and is added before this concentrated part is subjected to the decantation operation of step (c).

30 In a third variant of the first embodiment of the process according to the invention, the acid is present in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that was separated off in step (b), and an additional amount thereof is added before this concentrated part is subjected to the decantation operation of step (c).

35 In a second embodiment of the process according to the invention, an inorganic salt is used, preferably a metal salt. The latter may be selected from metal halides, sulphates, hydrogen sulphates, sulphites, hydrogen sulphites,

5 sulphides, hydrogen sulphides, nitrates, nitrites, phosphates, hydrogen phosphates, phosphites, hydrogen phosphites, perchlorates, chlorates, hypochlorites, carbonates, hydrogen carbonates, percarbonates, borates and perborates and mixtures thereof. Preference is given to using alkali metal salts and/or alkaline earth metal salts. Alkali metal and/or alkaline earth metal halides, and especially sodium chloride, are preferred. The salts may be used in solid form or as aqueous or organic solutions. It is preferred to use them in the form of aqueous solutions.

10 In a first variant of the second embodiment, salts already formed are added to step (c) of the process according to the invention.

In a second variant of the second embodiment, the salts may also be generated *in situ* by reacting an acid, present in the fraction of the part obtained in step (b), with a basic compound. The basic compound may be an oxide, a hydroxide, a carbonate, a hydrogen carbonate or a mixture of least two thereof.

15 Alkali metal and alkaline earth metal oxides, hydroxides, carbonates and hydrogen carbonates, and mixtures thereof, are preferred. Among the alkali metals and alkaline earth metals, preference is given to sodium, potassium and calcium. The advantages of this second variant are the coupling of the neutralization of the acid with the supply of salt required for the phase separation.

20

The amount of salt in the aqueous phase decanted in step (c) is generally greater than or equal to 0.4 g/kg, often greater than or equal to 5 g/kg, frequently greater than or equal to 30 g/kg and in particular greater than or equal to 65 g/kg. This amount is generally less than or equal to 450 g/kg, often less than or equal to 350 g/kg, frequently less than or equal to 200 g/kg and in particular less than or equal to 100 g/kg.

25

In this second embodiment of the process according to the invention, the salt is not present in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that was separated off in step (b), and it is added before this part is subjected to the decantation operation of step (c).

30

In a third embodiment of the process according to the invention, a mixture is used of an inorganic salt and of an inorganic acid, as described earlier on above. Acids and salts having the same anion are preferred. Among these anions, the halides are particularly preferred, and the chloride is very particularly preferred.

35

In a first variant of this third embodiment of the process according to the invention, the salt and the acid are not present in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that were separated off in step (b), and they are added before this concentrated part is subjected to the
5 decantation operation of step (c).

In a second variant of this third embodiment of the process according to the invention, the salt is not present in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that was separated off in step (b), and it is added before this concentrated part is subjected to the decantation operation
10 of step (c), and the acid is present in the part concentrated with water and with chlorohydrin that was separated off in step (b).

In a third variant of this third embodiment of the process according to the invention, the salt is not present in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that were separated off in step (b), and
15 it is added before this concentrated part is subjected to the decantaion operation of step (c), and the acid is present in the part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters that were separated off in step (b) and an additional amount of the acid is added before this concentrated part is subjected to the decantation operation of step (c).

20 The ratio between the number of moles of chlorohydrin esters and the sum of the number of moles of chlorohydrin esters and of the number of moles of chlorohydrin is generally greater than or equal to 0.2, preferably less than or equal to 0.1 and more preferably less than or equal to 0.01.

In the process according to the invention, the decantation operation may be
25 carried out under the effect of gravity or under the effect of a centrifugal force. It is preferred to carry out this operation under the effect of gravity.

In the process according to the invention, the decantation operation is carried out at a temperature which is generally less than or equal to 100°C, often less than or equal to 80°C, frequently less than or equal to 70°C and in particular
30 less than or equal to 50°C. This temperature is generally greater than or equal to 4°C and often greater than or equal to 10°C.

In the process according to the invention, the decantation time is generally less than or equal to 120 min, preferably less than or equal to 90 min and with particular preference less than or equal to 60 min. This time is defined as the
35 volume of the phase separator relative to the volume flow rate of liquid supplied to the phase separator.

The amount of water in the portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters may be readily deduced from the ternary compositional diagrams of the chlorohydrin/water/acid mixtures. A ternary diagram of this kind for the 1,3-dichloropropanol/water/hydrogen chloride mixture may be found
5 in G.P. Gibson, The preparations, properties, and uses of glycerol derivatives. Part III. The chlorohydrins, pages 970 to 975.

The amount of water in the fraction of the portion concentrated with chlorohydrin and with esters of chlorohydrin that is obtained in step (c) is preferably less than or equal to 20 % by weight and often less than or equal to
10 10 % by weight, frequently less than or equal to 5 % by weight, in particular less than or equal to 1.5 % by weight and very specifically less than or equal to 1 % by weight.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be a crude product or a purified product,
15 such as are specifically disclosed in application WO 2005/054167 of SOLVAY S.A., from page 2 line 8 to page 4 line 2.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content may be less than
20 or equal to 5 g/kg, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application, and
25 whose content is incorporated here by reference. The alkali metals may be selected from lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium and the alkaline earth metals may be selected from magnesium, calcium, strontium and barium.

In the process according to the invention, the alkali metal and/or alkaline earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or
30 equal to 5 g/kg, often less than or equal to 1 g/kg, more particularly less than or equal to 0.5 g/kg and in certain cases less than or equal to 0.01 g/kg. The alkali metal and/or alkaline earth metal content of the glycerol is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention the alkali metals are generally lithium, sodium, potassium and cesium, often sodium and potassium, and frequently sodium.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the lithium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

10 In the process according to the invention, the sodium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

15 In the process according to the invention, the potassium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

20 In the process according to the invention, the rubidium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

25 In the process according to the invention, the cesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

30 In the process according to the invention the alkaline earth metal elements are generally magnesium, calcium, strontium and barium, often magnesium and calcium and frequently calcium.

In the process according to the invention, the magnesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic
35 hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often

less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

5 In the process according to the invention, the calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

10 In the process according to the invention, the strontium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

15 In the process according to the invention, the barium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

20 In the process according to the invention the alkali and/or alkaline earth metals are generally present in the form of salts, frequently in the form of chlorides, sulphates and mixtures thereof. Sodium chloride is the most often encountered.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 25 to page 6 line 2.

25 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be hydrogen chloride as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY S.A., from page 4 line 30 to page 6 line 2.

30 Particular mention is made of a chlorinating agent which may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride which is preferably anhydrous. The hydrogen chloride may come from a process for pyrolysing organic chlorine compounds, such as, for example, from a vinyl chloride preparation, from a process for preparing 4,4-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) or toluene diisocyanate (TDI), from metal pickling processes or from the reaction of an inorganic acid such as sulphuric or phosphoric acid with a metal chloride such as sodium chloride, potassium chloride or calcium chloride.

35

In one advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of hydrogen chloride, or a combination of the two.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride may be an aqueous solution of hydrogen chloride or the hydrogen chloride, preferably anhydrous, obtained from a plant for preparing allyl chloride and/or for preparing chloromethanes and/or for chlorinolysis and/or for high-temperature oxidation of chlorine compounds, as described in the
10 application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin from
15 a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds : nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

20 Particular mention is made of an organic hydrocarbon compound selected from saturated and unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures thereof.

Particular mention is made of an unsaturated aliphatic hydrocarbon selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene,
25 methylacetylene and mixtures thereof, of a saturated aliphatic hydrocarbon selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof and of an aromatic hydrocarbon which is benzene.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes,
30 chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, chlorobenzenes and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl
35 fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic oxygen compound selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.

Particular mention is made of a metal selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof. Mention is made more particularly of a process wherein the chlorinating agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a process of chlorinolysis and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C.

In one particularly advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride is an aqueous solution of hydrogen chloride and does not contain gaseous hydrogen chloride.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY S.A. on page 6 lines 3 to 23.

Mention is made particularly of a plant made from or covered with materials which are resistant, under the conditions of the reaction, to the chlorinating agents, in particular to the hydrogen chloride. Mention is made more particularly of a plant made of enamelled steel or of tantalum.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in apparatus which is made of or covered with materials that are resistant to chlorinating agents, as described in the patent application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus", filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that includes a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and to at least one other step carried out in an apparatus made of or covered with materials resistant to the chlorinating agent, under the conditions in which that step is

realized. Mention is made more particularly of metallic materials such as enamelled steel, gold and tantalum and of non-metallic materials such as high-density polyethylene, polypropylene, poly(vinylidene fluoride), polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes and poly(perfluoropropyl vinyl ether), polysulphones and polysulphides, and unimpregnated and impregnated graphite.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in a reaction medium as described in the application entitled "Continuous process for preparing chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a continuous process for producing chlorohydrin in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-state composition comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon for which the sum of the amounts, expressed in moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

The organic part of the liquid reaction medium consists of all of the organic compounds of the liquid reaction medium, in other words the compounds whose molecule contains at least one carbon atom.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out in the presence of a catalyst as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY S.A. from page 6 line 28 to page 8 line 5.

Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than or equal to 200°C, especially adipic acid and derivatives of adipic acid.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in the application

WO 2005/054167 of SOLVAY S.A. from page 8 line 6 to page 10 line 10.

5 Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, of a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and of a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of
10 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a solvent as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY S.A. at page 11 lines 12 to 36.

 Mention is made particularly of organic solvents such as a chlorinated organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent
15 which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy products of the reaction such as at least partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

20 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic
25 hydrocarbon, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase", filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin
30 wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and having a boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute of at least 15°C more than
35 the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent is preferably carried out in a liquid reaction medium. The liquid reaction medium may be a single-phase or multi-phase medium.

The liquid reaction medium is composed of all of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and dissolved or dispersed gaseous compounds at the temperature of the reaction.

The reaction medium comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

Among the impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon mention may be made of carboxylic acids, salts of carboxylic acids, esters of fatty acid with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities in the glycerol that may be mentioned include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

Among the reaction intermediates mention may be made of monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of polychlorohydrins.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates that may be mentioned include glycerol monochlorohydrin and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol and the esters of dichloropropanol.

The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, at each instance, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

By products of the reaction are meant the chlorohydrin and water. The water may be the water formed in the chlorination reaction and/or water

introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY S.A. at page 2 lines 22 to 28 to page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

5 Among the by-products mention may be made for example of the partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

 When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products that may be mentioned include, for example, the partially
10 chlorinated and/or esterified oligomers of glycerol.

 The reaction intermediates and the by-products may be formed in the different steps of the process, such as, for example, during the step of preparing the chlorohydrin and during the steps of separating off the chlorohydrin.

 The liquid reaction mixture may therefore contain the polyhydroxylated
15 aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent in solution or dispersion in the form of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

 Steps (a), (b) and (c) of the process for preparing a chlorohydrin according
20 to the invention may be conducted independently in batch mode or in continuous mode. The continuous mode for the three steps is particularly preferred.

 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried
25 out in the presence of an organic acid. The organic acid may be a product originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a product not originating from this process. In this latter case the product in question may be an organic acid which is used in order to catalyse the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the chlorinating
30 agent. The organic acid may also be a mixture of an organic acid originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and of an organic acid not originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

 In the process according to the invention the esters of the polyhydroxylated
35 aliphatic hydrocarbon may originate from the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the organic acid, before, during or

within the steps which follow the reaction with the chlorinating agent. The organic acid is as defined above.

In the process according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with the methods as described in the application
5 WO 2005/054167 of SOLVAY S.A. from page 12 line 1 to page 16 line 35 and page 18 lines 6 to 13. These other compounds are those mentioned above and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst, the solvent, the reaction intermediates, the water and the by-products of
10 the reaction.

Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by isolation of the chlorohydrin by decantation.

15 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the isolation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with methods of the kind described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY S.A. on 20/05/2005 and the content of which is incorporated here by reference.

20 Particular mention is made of a separation method including at least one separating operation intended to remove the salt from the liquid phase.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating
25 agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one solid or dissolved metal salt, the process including a separation operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made more particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a
30 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one chloride and/or a sodium and/or potassium sulphate and in which the separating operation
35 intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Particular mention is also made of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and the chlorohydrin is removed, (c) at least a part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by providing water to the said distillation step. Mention is made very particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and chlorohydrin is removed, (c) at least part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step in which the ratio between the hydrogen chloride concentration and the water concentration in the fraction introduced into the distillation step is smaller than the hydrogen chloride/water concentration ratio in the binary azeotropic hydrogen chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin" filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin which comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin, (b) at least part of the mixture obtained in (a) is subjected to one or more treatments subsequent to step (a), and (c) the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), in order to react at a temperature greater than or equal to 20°C with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Mention is made more

particularly of a process in which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction
5 mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic
10 hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing
15 less than 50 % by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof relative to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor.
More particular mention is made of a process comprising the following steps :
(a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated
20 aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give at least one mixture containing the chlorohydrin, water and the chlorinating agent, (b) at least a fraction of the mixture formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to an operation of distillation and/or stripping wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon
25 is added in order to isolate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin and exhibiting a reduced chlorinating agent content as compared with the fraction removed in step (b).

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the isolation and the treatment of the other compounds of the reaction mixture may
30 be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application. A preferred treatment consists in subjecting a fraction of the by-products of the reaction to a high-temperature oxidation.

35 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an

ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, a chlorinating agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least a portion of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C. More particular mention is made of a process wherein, in the subsequent step, a portion of the mixture obtained in step (a) is removed and this portion is subjected to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of the removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of step (b) is a separating operation selected from phase separation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation, and adsorption operations or the combinations of at least two of these operations.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio of the isomers, 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol, is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloroethanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the 2-chloroethanol isomer. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the isomer, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the isomer, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloroethanol,

such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanediol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanediol, such as residual reactions, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and in particular more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, often greater than or equal to 0.4, frequently greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0, more preferred greater than or equal to 7.0 and with very particular preference greater than or equal to 20.0. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may include a heightened amount of halogenated ketones, in particular of chloroacetone, as described in the patent application FR 05.05120 of 20/05/2005, filed in the name of the applicant, and the content of which is incorporated here

by reference. The halogenated ketone content may be reduced by subjecting the chlorohydrin obtained in the process according to the invention to an azeotropic distillation in the presence of water or by subjecting the chlorohydrin to a dehydrochlorination treatment as described in this application from page 4 line 1
5 to page 6 line 35.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one treatment of removal of at least a portion of the halogenated ketones formed. Mention is made more particularly of a process for preparing an epoxide by
10 dehydrochlorinating a chlorohydrin of which at least one fraction is prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, a treatment of dehydrochlorination and a treatment by azeotropic distillation of a water/halogenated ketone mixture, which are intended to remove at least a
15 portion of the halogenated ketones formed, and a process for preparing epichlorohydrin wherein the halogenated ketone formed is chloroacetone.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may be subjected to a dehydrochlorination reaction in order to produce an epoxide, as described in the patent applications WO 2005/054167 and FR 05.05120, both
20 filed in the name of SOLVAY S.A..

The dehydrochlorination of the chlorohydrin may be carried out as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application, and the
25 content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein a reaction mixture resulting from the reaction between a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction mixture containing at least
30 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

Mention is also made of the preparation of an epoxide that comprises the following steps :

- (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated
35 aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin

esters in a reaction mixture containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture,

- 5 (b) at least a fraction of the reaction mixture obtained in step (a), this fraction having the same composition as the reaction mixture obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a),
- (c) a basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a) in order to react at least partly with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, 10 the chlorinating agent and the organic acid so as to form the epoxide and salts.

The process for preparing the chlorohydrin according to the invention may be integrated within an overall plan for preparation of an epoxide, as described in the application entitled " Process for preparing an epoxide starting from a 15 chlorohydrin ", filed in the name of SOLVAY S.A. on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide that comprises at least one step of purification of the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin, 20 the latter being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

When the epoxide is epichlorohydrin, the preparation of the epoxide may be integrated into a process for preparing epoxy resins.

25 In the process according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is preferably glycerol and the chlorohydrin is preferably dichloropropanol.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the process according to the invention may be followed by the preparation of epichlorohydrin by 30 dehydrochlorination of dichloropropanol, and the epichlorohydrin may be used in the preparation of epoxy resins.

Steps (b) and (c) of the process according to the invention also apply to a mixture containing the chlorohydrin, chlorohydrin esters and water that is obtained by reactions other than the reaction of a polyhydroxylated aliphatic 35 hydrocarbon with a chlorinating agent; for example, by hypochlorination of an

olefin such as ethylene, propylene or allyl chloride or by chlorination of an alcohol, such as allyl alcohol, for example.

Figure 1 shows a particular scheme of plant which can be used to implement the preparation process according to the invention.

5 A reactor (4) is supplied in continuous mode or in batch mode with a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof via line (1) and with catalyst via line (2); the chlorinating agent is supplied in continuous mode or in batch mode via line (3); a distillation column (6) is supplied via line (5) with vapours produced in
10 reactor (4); a stream is taken off from column (6) via line (7) and is introduced into a condenser (8); the stream obtained from the condenser is introduced via line (9) into a phase separator (10), in which aqueous and organic phases are separated. An additive may be introduced into the stream from line (7) via line (31) and/or into the stream from line (9) via line (32). A fraction of the
15 separated aqueous phase is optionally recycled via line (11) to the top of the column in order to maintain the reflux. Water is introduced into line (11) via line (12). The production of chlorohydrin is distributed between the organic phase taken off via line (14) and the aqueous phase taken off via line (13). The residue from column (6) may be recycled to reactor (4) via line (15). A fraction
20 of the heavy products is taken off from reactor (4) via the purge (16) and is introduced via line (17) into an evaporator (18), in which a partial evaporation operation is carried out, for example by heating or by gas scavenging with nitrogen or with water vapour; the gas phase containing the majority of the chlorinating agent of stream (17) is recycled via line (19) to column (6) or via
25 line (20) to reactor (4); a distillation or stripping column (22) is supplied with the liquid phase coming from the stripping apparatus (18) via line (21); and the major part of the chlorohydrin is recovered at the top of column (22) via line (23).

Optionally, the heavy by-products obtained from column (22) are passed
30 via line (24) into the filtering column (25), in which liquid and solid phases are separated, and a fraction of the liquid phase is recycled via line (26) to reactor (4). The solid may be taken off from the filtering unit (25) via line (27) in the form of a solid or a solution. Solvents may be added to filtering unit (25) via lines (28) and (29) for the washing and/or dissolving of the solid, and may be
35 taken off via line (27). Optionally, a stream is taken off from purge (16) and

introduced via line (30) into filtering column (25). The stripping apparatus (18) and distillation column (22) are in that case short-circuited.

The examples below are intended to illustrate the invention without, however, imposing any limitation thereon.

5 Examples 1 to 18 (in accordance with the invention)

 In a separating funnel whose base consists of a graduated cylindrical tube, water, 1,3-dichloropropanol and aqueous solutions of hydrogen chloride (Examples 1 to 5), perchloric acid (Examples 6 to 10), sodium chloride (Examples 11 to 16) and calcium chloride (Examples 17 and 18), the
10 concentrations of which are given respectively in Tables 1 to 4, are mixed vigorously for 15 minutes at 25°C. Stirring was halted and then the mixture was allowed to separate into phases. A measurement was made of the height of the interface between the phases over time. Time zero corresponds to the halt in stirring. The time after which the height of the interface is constant to +/- 1 mm
15 constitutes the duration of the phase separating operation.

 In the organic phase, the amounts of hydrogen chloride and of perchloric acid are measured by acid-based titration, the amount of sodium chloride and of calcium chloride by argentimetric titration or by atomic emission spectrometry coupled with plasma induction (ICP-AES), depending, respectively, on whether
20 the salt concentration is high or low, and the water content by the Karl-Fischer method. The dichloropropanol content is calculated by difference. In the aqueous phase, the amounts of hydrogen chloride and of perchloric acid are measured by acid-based titration, the amount of sodium chloride and of calcium chloride by argentimetric titration, and the dichloropropanol content by vapour-
25 phase chromatography. The water content is calculated by difference. The phase separating times and the compositions of the aqueous and organic phases are reported in Tables 1 to 4.

Examples 19 to 22 (in accordance with the invention)

 The procedure of the preceding examples was repeated using
30 2,3-dichloropropan-1-ol and aqueous solutions of perchloric acid and sodium chloride; the concentrations of which are given in Tables 5 and 6. The phase separating times and the compositions of the aqueous and organic phases are reported in Tables 5 and 6.

Table 5

Example	Additive	Aqueous phase			Organic phase			Phase separating time
		2,3-DCPol (% g/g)	Water (% g/g)	HClO4 (% g/g)	2,3-DCPol (% g/g)	Water (% g/g)	HClO4 (% g/g)	
19	HClO4 (mol/kg)	13.65	78.09	8.26	85.21	13.40	1.39	Organic phase clouds, separation approximately 1 h
20		21.37	64.88	13.75	75.61	19.60	4.79	
2,3-DCPol = 2,3-dichloropropan-1-ol								

Table 6

Example	Additive	Aqueous phase			Organic phase			Phase separating time
		2,3-DCPol (% g/g)	Water (% g/g)	NaCl (% g/g)	2,3-DCPol (% g/g)	Water (% g/g)	NaCl (% g/g)	
21	NaCl (mol/kg)	8.26	85.76	5.98	90.59	9.35	0.055	less than a minute
22		5.91	83.03	11.06	91.72	8.20	0.076	
2,3-DCPol = 2,3-dichloropropan-1-ol								

CLAIMS

1. Process for preparing a chlorohydrin, comprising the following steps :

- 5 (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing chlorohydrin, chlorohydrin esters and water
- (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters
- 10 (c) at least a fraction of the part obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to give a portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

15 2. Process according to Claim 1, wherein the portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters of step (c) contains less than 15 % by weight of water.

3. Process according to Claim 1 or 2, wherein the separating operation is a decantation.

20 4. Process according to Claim 3, wherein the decantation is performed under the action of gravity.

5. Process according to any one of Claims 1 to 4, wherein the additive present in step (c) contains an inorganic acid, an inorganic salt or a mixture of the two.

25 6. Process according to Claim 5, wherein the acid is selected from hydrogen halides, sulphuric, sulphurous, sulphydric, nitric, nitrous, phosphoric, phosphorous, perchloric, chloric, chlorous, hypochlorous, carbonic and boric acid and mixtures thereof.

7. Process according to Claim 6, wherein the inorganic acid is hydrogen chloride and the amount of inorganic acid in the concentrated part obtained in step (b) is greater than or equal to 0.3 g/kg and less than or equal to 170 g/kg.

5 8. Process according to Claim 5, wherein the inorganic salt is selected from metal halides, sulphates, hydrogen sulphates, sulphites, hydrogen sulphites, sulphides, hydrogen sulphides, nitrates, nitrites, phosphates, hydrogen phosphates, phosphites, hydrogen phosphites, perchlorates, chlorates, hypochlorites, carbonates, hydrogen carbonates, percarbonates, borates and perborates and mixtures thereof.

10 9. Process according to Claim 8, wherein the inorganic salt is sodium chloride and the amount of salt in the concentrated part obtained in step (b) is greater than or equal to 0.4 g/kg and less than or equal to 280 g/kg.

15 10. Process according to any one of Claims 1 to 9, wherein the separation is carried out at a temperature greater than or equal to 10°C and less than or equal to 100°C.

11. Process according to any one of Claims 1 to 10, wherein the amount of water in the concentrated portion obtained in step (c) is less than or equal to 5 % by weight.

20 12. Process according to any one of Claims 1 to 11, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is obtained starting from renewable raw materials.

13. Process according to any one of Claims 1 to 12, wherein the chlorinating agent comprises hydrogen chloride.

25 14. Process according to Claim 13, wherein the hydrogen chloride is a combination of gaseous hydrogen chloride and an aqueous solution of hydrogen chloride, or an aqueous solution of hydrogen chloride.

15. Process according to any one of Claims 1 to 14, wherein the additive is present in the mixture obtained in step (a).

16. Process according to any one of Claims 1 to 15, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

5 17. Process according to any one of Claims 1 to 16, according to which the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

18. Process according to Claim 16 or 17, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

10 19. Process according to Claim 18, followed by preparation of epichlorohydrin by dehydrochlorination of dichloropropanol.

20. Process according to Claim 19, wherein the epichlorohydrin is used in the preparation of epoxy resins.

ABSTRACT

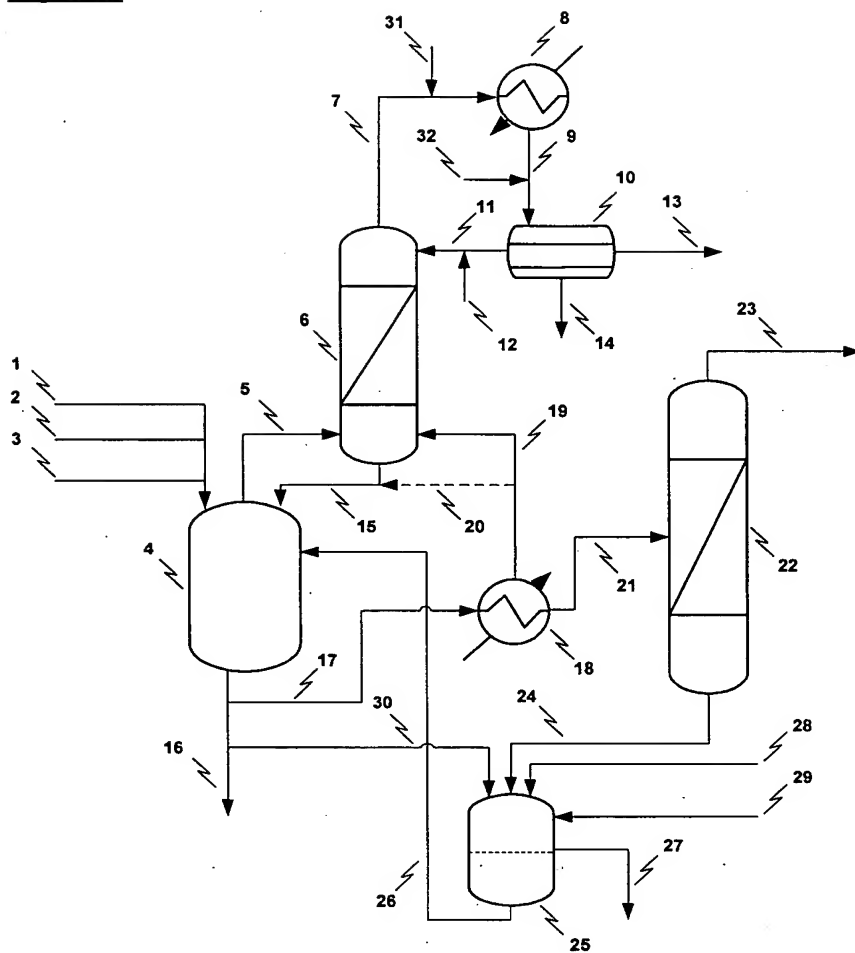
Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins

Process for preparing a chlorohydrin, wherein : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing chlorohydrin, chlorohydrin esters and water, (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters, (c) at least a fraction of the part obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to give a portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

No figure.

1/1

Figure 1



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100320 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2006/062462

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60/734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par
l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HYDROCARBONS INTO CHLOROHY-
DRINS

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES POLY HYDROXYLES EN CHLORHY-
DRINES

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing chlorohydrin which consists in (a) reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or a mixture thereof, with a chlorinating agent to obtain a mixture containing chlorohydrin, esters of chlorohydrin and water; (b) subjecting at least one fraction of the mixture obtained at step (a) to a distillation and/or stripping treatment to obtain one part concentrated in water, in chlorohydrin and in ester of chlorohydrin; (c) subjecting at least one fraction of the part obtained at step (b) to a separation process in the presence of at least one additive to obtain a portion concentrated in chlorohydrin and in esters of chlorohydrin and which contains less than 40 wt. % of water.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de chlorhydrine dans lequel: (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau, (b) on soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine, (c) on soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

WO 2006/100320 A2



*abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

- 1 -

Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'une chlorhydrine.

Les chlorhydrines sont des intermédiaires réactionnels dans la fabrication des époxydes. Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

La demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A. décrit un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure d'hydrogène en présence d'un catalyseur tel que l'acide adipique. Dans ce procédé, un mélange d'eau et du dichloropropanol est séparé par distillation azéotropique dont du dichloropropanol est ensuite séparé par décantation. Le dichloropropanol contient des quantités non négligeables d'eau dont l'élimination peut entraîner un surcoût prohibitif pour l'économie du procédé.

Le but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication d'une chlorhydrine qui ne présente pas ces inconvénients.

L'invention concerne dès lors un procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

- 2 -

- a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau
- 5 b) On soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine
- c) On soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à
- 10 obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

L'opération de séparation à l'étape (c) est de préférence une décantation.

- On a trouvé qu'en utilisant au moins un additif à l'étape (c) du procédé selon l'invention, on pouvait obtenir une démixtion plus rapide de la partie
- 15 concentrée obtenue à l'étape (b), obtenir une décantation plus rapide et recueillir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine contenant moins d'eau, et ce, par rapport à une opération de séparation de l'étape (c) réalisée en l'absence de l'additif.

- On a également trouvé de façon surprenante que la présence de l'additif
- 20 dans la portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine obtenue à l'étape (c) ne perturbe pas les procédés de fabrication en aval du procédé de fabrication de la chlorhydrine, comme un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration de la chlorhydrine, par exemple.

- L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un
- 25 hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

- Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un
- 30 groupement OH, et doit être d'hybridation sp^3 . L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp^3 portant un groupement OH.
- L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure
- 35 contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition

- 3 -

de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe

5 d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

10 Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols,

15 le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au

20 moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

25 Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de

30 l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui

35 contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la

- 4 -

réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorohydrine « produit » est plus chlorée que la chlorohydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorohydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, dans le procédé selon l'invention peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthylène glycol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le propylène glycol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend

désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, 5 l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, 10 Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par 15 hydrogénation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol naturel » ou « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables » on entend désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles 20 d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse.

Parmi les huiles utilisables pour fabriquer le glycérol naturel, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de 25 coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses 30 d'équarrissage.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

35 Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté

- 6 -

peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, 5 FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de 10 fabrication de biodiesel.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être tel que décrit dans la demande de brevet « Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » déposée au nom de 15 SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un 20 mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

Dans le procédé selon l'invention, on préfère utiliser du glycérol obtenu au départ de matières premières renouvelables.

25 Dans le procédé selon l'invention, l'opération de décantation conduit à l'obtention d'au moins deux phases condensées, de préférence liquides. La portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau est de préférence une phase liquide.

30 Dans le procédé selon l'invention, l'opération de décantation conduit de manière particulièrement préférée à l'obtention de deux phases liquides. La phase qui correspond à la portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine sera appelée phase organique. La phase qui correspond à l'autre portion sera appelée phase aqueuse.

35 Le rapport des poids des phases décantées varie en fonction de la nature de l'agent de chloration mis en œuvre et de la teneur en agent de chloration dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine. Le

pourcentage de la masse de la phase organique dans la masse totale de phase organique et de phase aqueuse est généralement supérieur ou égal à 1, souvent supérieur ou égal à 10, fréquemment supérieur ou égal à 20 et en particulier supérieur ou égal à 40. Ce rapport est généralement inférieur ou égal à 99, 5 souvent supérieur ou égal à 90, fréquemment inférieur ou égal à 80 et en particulier supérieur ou égal à 60.

L'additif présent à l'étape (c) peut être un acide, un sel ou un mélange des deux. L'acide et le sel peuvent être organiques ou inorganiques. On préfère utiliser un acide ou un sel inorganique.

10 Dans un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, on utilise un acide inorganique. Ce dernier peut être sélectionné parmi les halogénures d'hydrogène, les acides sulfurique, sulfureux, sulfhydrique, nitrique, nitreux, phosphorique, phosphoreux, perchlorique, chlorique, chloreux, hypochloreux, carbonique, borique, et leurs mélanges. On préfère utiliser les 15 halogénures d'hydrogène et en particulier le chlorure d'hydrogène. Lorsque l'acide est du chlorure d'hydrogène, il peut être utilisé sous forme gazeuse, liquide ou de solutions aqueuse ou organique. On préfère l'utiliser sous forme gazeuse ou de solutions aqueuses.

La teneur en acide dans la fraction de la partie concentrée séparée à 20 l'étape (b) et soumise à l'opération de décantation est généralement supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,3 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 3 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 250 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 110 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 80 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 65 g/kg.

25 Les teneurs en acide dans les phases aqueuses et organiques décantées à l'étape (c) peuvent être aisément déduites des diagrammes ternaires de compositions des mélanges chlorhydrine-eau-acide. Un tel diagramme ternaire pour le mélange 1,3-dichloropropanol-eau-chlorure d'hydrogène peut être trouvé dans « G.P. Gibson, The preparation, properties, and uses of glycerol derivatives. 30 Part III. The chlorohydrins, pages 970 à 975 ».

La teneur en acide dans la phase aqueuse décantée à l'étape (c) est généralement supérieure ou égale à 30 g/kg, souvent supérieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 75 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 100 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 35 170 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 150 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 130 g/kg.

Dans une première variante du premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'acide est présent dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrique et en esters de chlorhydrique séparée à l'étape (b).

5 Dans une deuxième variante du premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'acide n'est présent dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrique et en esters de chlorhydrique séparée à l'étape (b) et on l'ajoute avant de soumettre cette partie concentrée à l'opération de décantation de l'étape (c).

10 Dans une troisième variante du premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'acide est présent dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrique et en esters de chlorhydrique séparée à l'étape (b) et on en ajoute une quantité supplémentaire avant de soumettre cette partie concentrée à l'opération de décantation de l'étape (c).

15 Dans un deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention, on utilise un sel inorganique, de préférence un sel métallique. Ce dernier peut être sélectionné parmi les halogénures, les sulfates, les hydrogénosulfates, les sulfites, les hydrogénosulfites, les sulfures, les hydrogénosulfures, les nitrates, les nitrites, les phosphates, les hydrogénophosphates, les phosphites, les hydrogénophosphites, les perchlorates, les chlorates, les hypochlorites, les
20 carbonates, les hydrogénocarbonates, les percarbonates, les borates et les perborates de métaux, et leurs mélanges. On préfère utiliser des sels alcalins et/ou alcalino-terreux. Les halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux et en particulier le chlorure de sodium sont préférés. Les sels peuvent être utilisés sous forme solide ou de solutions aqueuse ou organique. On préfère les utiliser
25 sous forme de solutions aqueuses.

Dans une première variante du second mode de réalisation, on ajoute des sels déjà formés à l'étape (c) du procédé selon l'invention.

30 Dans une deuxième variante du second mode de réalisation, les sels peuvent aussi être générés *in situ* par réaction entre un acide présent dans la fraction de la partie obtenue à l'étape (b) et un composé basique. Le composé basique peut être un oxyde, un hydroxyde, un carbonate, un hydrogénocarbonate, ou un mélange d'au moins deux d'entre-eux. Les oxydes, hydroxydes, carbonates et hydrogénocarbonate de métaux alcalins et alcalino-terreux, et leurs mélanges sont préférés. Parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux, le sodium,
35 le potassium et le calcium sont préférés. Les avantages de cette deuxième

variante sont le couplage entre la neutralisation de l'acide et l'apport de sel nécessaire à la décantation.

La teneur en sel dans la phase aqueuse décantée à l'étape (c) est généralement supérieure ou égale à 0,4 g/kg, souvent supérieure ou égale à 5 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 30 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 65 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 450 g/kg, souvent inférieure ou égale à 350 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 200 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 100 g/kg.

Dans ce deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention, le sel n'est pas présent dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine séparée à l'étape (b) et on l'ajoute avant de soumettre cette partie l'opération de décantation de l'étape (c).

Dans un troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention, on utilise un mélange d'un sel inorganique et d'un acide inorganique tels que décrits plus haut. Les acides et les sels ayant le même anion sont préférés. Parmi ces anions, les halogénures sont particulièrement préférés et le chlorure est tout particulièrement préféré.

Dans une première variante de ce troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention, le sel et l'acide ne sont pas présents dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine séparée à l'étape (b) et on les ajoute avant de soumettre cette partie concentrée à l'opération de décantation de l'étape (c).

Dans une deuxième variante de ce troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention, le sel n'est pas présent dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine séparée à l'étape (b) et on l'ajoute avant de soumettre cette partie concentrée à l'opération de décantation de l'étape (c) et l'acide est présent dans la partie concentrée en eau et en chlorhydrine séparée à l'étape (b).

Dans une troisième variante de ce troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention, le sel n'est pas présent dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine séparée à l'étape (b) et on l'ajoute avant de soumettre cette partie concentrée à l'opération de décantation de l'étape (c) et l'acide est présent dans la partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine séparée à l'étape (b) et on en ajoute une quantité supplémentaire avant de soumettre cette partie concentrée à l'opération de décantation de l'étape (c).

Le rapport entre le nombre de mole d'esters de chlorhydrine et la somme du nombre de moles d'esters de chlorhydrine et du nombre de moles de chlorhydrine est généralement supérieur ou égal à 0,2, de préférence inférieur ou égal à 0,1 et de manière plus préférée inférieur ou égal à 0,01.

5 Dans le procédé selon l'invention, l'opération de décantation peut être réalisée sous l'effet de la gravité ou sous l'effet d'une force centrifuge. On préfère réaliser cette opération sous l'effet de la gravité.

Dans le procédé selon l'invention, l'opération de décantation est réalisée à une température généralement inférieure ou égale à 100 °C, souvent inférieure
10 ou égale à 80 °C, fréquemment inférieure ou égale à 70 °C et en particulier inférieure ou égale à 50 °C. Cette température est généralement supérieure ou égale à 4 °C et souvent supérieure ou égale à 10 °C.

Dans le procédé selon l'invention, le temps de décantation est généralement inférieur ou égal à 120 min, de préférence inférieur ou égal à 90
15 min et de façon particulièrement préférée inférieur ou égal à 60 min. Ce temps est défini comme le volume du décanteur rapporté au débit volumique de liquide alimenté au décanteur.

La teneur en eau dans la portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine peut être aisément déduite des diagrammes ternaires de
20 compositions des mélanges chlorhydrine-eau-acide. Un tel diagramme ternaire pour le mélange 1,3-dichloropropanol-eau-chlorure d'hydrogène peut être trouvé dans « G.P. Gibson, The preparation, properties, and uses of glycerol derivatives. Part III. The chlorohydrins., pages 970 à 975 ».

La teneur en eau dans la fraction de la portion concentrée en chlorhydrine
25 et en esters de chlorhydrine obtenue à l'étape (c) est de préférence inférieure ou égale à 20 % en poids et souvent inférieure ou égale à 10 % en poids, fréquemment inférieure ou égale à 5 % en poids, en particulier inférieure ou égale à 1,5 % en poids et tout spécifiquement inférieure ou égale à 1 % en poids.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention,
30 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être un produit brut ou un produit épuré, tels que spécifiquement divulgués dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A., de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention,
35 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un

mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux peut être inférieure ou égale à 5 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY S.A. le même jour
5 que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence. Les métaux alcalins peuvent être sélectionnés parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium et les métaux alcalino-terreux peuvent être sélectionnés parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le barium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou
10 alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 0,01 g/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux du glycérol
15 est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le lithium, le sodium, le potassium et le césium, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la
20 teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

25 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à
30 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement
35 inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à

1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

5 Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167
10 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 25, à la page 6, ligne 2.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être du chlorure d'hydrogène peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A., de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

15 Mention particulière est faite d'un agent de chloration qui peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre. Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl diisocyanate (MDI) ou de
20 toluène diisocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux ou d'une réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication d'une
25 chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène peut être une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou
30 du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, issu d'une installation de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de fabrication de chlorométhanés et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de
35 chloration » déposée au nom de SOLVAY S.A. le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés
5 suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné qui est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés
10 et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et
15 d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanes, les chloroéthanes, les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène,
20 les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanes, les fluoroéthanes, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est
25 choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges. Mention est plus particulièrement
30 faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanes et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

35 Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène est une

solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et ne comprend pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A., à la page 6, lignes 3 à 23.

Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux résistant aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion » déposée au nom de SOLVAY S.A. le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le tantale et de matériaux, non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure-de-vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de

SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

La partie organique du milieu réactionnel liquide consiste en l'ensemble des composés organiques du milieu réactionnel liquide c'est-à-dire les composés dont la molécule contient au moins 1 atome de carbone.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et agent de chloration, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A., de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition atmosphérique supérieur ou égal à 200 °C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A., de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20 °C et d'au plus 160 °C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration

peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A., à la page 11, lignes 12 à 36.

Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chloéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxanne, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY S.A. le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration est préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou dispersés, à la température de la réaction.

- 18 -

Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration.

Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un intermédiaire réactionnel.

Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A., à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés
5 dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le
10 catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

Les étapes (a), (b) et (c) du procédé préparation d'une chlorhydrine selon
15 l'invention peuvent être menées indépendamment en mode batch ou en mode continu. Le mode continu pour les 3 étapes est particulièrement préféré.

Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être
20 réalisée en présence d'un acide organique. L'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé pour catalyser la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. L'acide
25 organique peut aussi être un mélange d'acide organique provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et l'acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration. L'acide organique est tel que défini ci-dessus.

Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des
35 autres composés du milieu réactionnel peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY S.A., de la page 12,

ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur, le solvant, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

- 5 Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azéotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

- 10 Dans le procédé de préparation d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY S.A. le 20/05/2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Mention particulière est faite d'un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever
15 le sel de la phase liquide.

- Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé,
20 un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique
25 poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation
30 destinée à enlever une partie du sel métallique est une opération de filtration. Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu
35 réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une

partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel

5 (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à

10 l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de

15 distillation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être

20 effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY S.A., le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure

25 aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à

30 l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel

35 l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY S.A. le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur. Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes : (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) On prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) On soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY S.A. le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly

hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C. Mention plus particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l'isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l'isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres

constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le
5 chloropropanediol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2,3-diol et de 2-chloropropane-1,3-diol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en
10 poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanediol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

15 Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2,3-diol et 2-chloropropane-1,3-diol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloro-
20 propanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en
25 poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

30 Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent, supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est
35 usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

- 25 -

La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en particulier en chloroacétone, comme décrit dans la demande de brevet FR 05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de la demanderesse, et dont le contenu est ici incorporé par référence. La teneur en

5 cétone halogénée peut être réduite en soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une distillation azéotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4, ligne 1, à la page 6, ligne 35.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde

10 dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure

15 aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azéotropique d'un mélange eau-cétone halogénée destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la cétone

20 halogénée formée est la chloroacétone.

La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour produire un époxyde comme décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées au nom de SOLVAY S.A.

25 La déshydrochloration de la chlorhydrine peut être effectuée comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY S.A. le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

30 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu

35 réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes :

- 5 (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel,
- 10 (b) On soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a),
- 15 (c) On ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

20 Le procédé de préparation de la chlorhydrine selon l'invention peut être intégré dans un schéma global de fabrication d'un époxyde tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY S.A. le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

25 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

30 Lorsque l'époxyde est l'épichlorhydrine, la fabrication de l'époxyde peut être intégrée dans un procédé de fabrication de résines époxy.

Dans le procédé selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est de préférence le glycérol et la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol.

35 Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, le procédé selon l'invention peut être suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par

déshydrochloration de dichloropropanol et l'épichlorhydrine peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

Les étapes (b) et (c) du procédé selon l'invention s'appliquent aussi à un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau
5 obtenu par d'autres réactions que la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de chloration, par exemple par hypochloration d'une oléfine telles que l'éthylène, le propylène et le chlorure d'allyle ou par chloration d'un alcool, telle que l'alcool allylique par exemple.

La Figure 1 montre un schéma particulier d'installation utilisable pour
10 mettre en œuvre le procédé de préparation selon l'invention.

Un réacteur (4) est alimenté en mode continu ou en mode batch avec un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, via la ligne (1) et en catalyseur via la ligne (2), l'alimentation en agent de chloration est réalisée en mode continu ou
15 en mode batch via la ligne (3), une colonne de distillation (6) est alimentée via la ligne (5) avec des vapeurs produites dans le réacteur (4), un flux est soutiré de la colonne (6) via la ligne (7) et est introduit dans un condenseur (8), le flux issu du condenseur est introduit via la ligne (9) dans un décanteur (10) dans lequel des phases aqueuses et organiques sont séparées. Un additif peut être introduit dans
20 le flux de la ligne (7) via la ligne (31) et/ou dans le flux de la ligne (9) via la ligne (32). Une fraction de la phase aqueuse séparée est optionnellement recyclée via la ligne (11) au sommet de la colonne pour maintenir le reflux. De l'eau est introduite dans la ligne 11 via la ligne 12. La production de chlorhydrine est distribuée entre la phase organique soutirée via la ligne (14) et
25 la phase aqueuse soutirée via la ligne (13). Le résidu de la colonne (6) peut être recyclé au réacteur (4) via la ligne (15). Une fraction des produits lourds est soutirée du réacteur (4) via la purge (16) et est introduite via la ligne (17) dans un évaporateur (18) dans lequel une opération partielle d'évaporation est menée par exemple par chauffage ou par balayage gazeux avec de l'azote ou de la vapeur
30 d'eau, la phase gazeuse contenant la plus majeure partie de l'agent de chloration du flux (17) est recyclée via la ligne (19) à la colonne (6) ou via la ligne (20) au réacteur (4), une colonne de distillation ou de stripping (22) est alimentée avec la phase liquide en provenance de l'appareil de stripping (18) via la ligne (21), la majeure partie de la chlorhydrine est recueillie au sommet de la colonne (22) via
35 la ligne (23).

Optionnellement, les sous produits lourds issus de la colonne (22) sont envoyés via la ligne (24) dans la colonne de filtration (25) dans laquelle des phases liquides et solides sont séparées, une fraction de la phase liquide est recyclée via la ligne (26) au réacteur (4). Le solide peut être soutiré de l'unité de filtration (25) via la ligne (27) sous la forme d'un solide ou d'une solution. Des solvants peuvent être ajoutés à l'unité de filtration (25) via les lignes (28) et (29) pour le lavage et/ou la dissolution du solide et soutirés via la ligne (27). Optionnellement, un flux est soutiré de la purge (16) et introduit via la ligne (30) dans la colonne de filtration (25). L'appareil de stripping (18) et la colonne de distillation (22) sont alors court-circuités.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 à 18 (conformes à l'invention)

Dans une ampoule à décanter dont le bas est constitué d'un tube cylindrique gradué, on a mélangé vigoureusement de l'eau, du 1,3-dichloropropanol et des solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène (exemples 1 à 5), d'acide perchlorique (exemples 6 à 10), de chlorure de sodium (exemples 11 à 16) et de chlorure de calcium (exemples 17 et 18) dont les concentrations sont données respectivement dans les Tableaux 1 à 4, pendant 15 min à 25 °C. On a stoppé l'agitation et on a laissé ensuite le mélange décanter. On a mesuré la hauteur de l'interface entre les phases au cours du temps. Le temps zéro correspond à l'arrêt de l'agitation. Le temps après lequel la hauteur de l'interface est constante à +/- 1 mm constitue la durée de l'opération de décantation.

Dans la phase organique, les teneurs en chlorure d'hydrogène et en acide perchlorique sont mesurées par titrage acide-base, la teneur en chlorure de sodium et en chlorure de calcium par titrage argentimétrique ou par Spectrométrie Atomique d'Emission couplée à un Induction Plasma (ICP-AES) selon respectivement que la concentration en sel est élevée ou faible et la teneur en eau par la méthode de Karl-Fisher. La teneur en dichloropropanol est calculée par différence. Dans la phase aqueuse, les teneurs en chlorure d'hydrogène et en acide perchlorique sont mesurées par titrage acide-base, la teneur en chlorure de sodium et en chlorure de calcium par titrage argentimétrique et la teneur en dichloropropanol par chromatographie en phase vapeur. La teneur en eau est calculée par différence. Les durées de décantation et les compositions des phases aqueuses et organiques sont reportées dans les Tableaux 1 à 4.

- 29 -

Exemple 19 à 22 (conformes à l'invention)

On a répété la procédure des exemples précédents en utilisant du 2,3-dichloropropane-1-ol et des solutions aqueuses d'acide perchlorique et de chlorure de sodium dont les concentrations sont données dans les Tableau 5 et 6.

- 5 Les durées de décantation et les compositions des phases aqueuses et organiques sont reportées dans les Tableaux 5 et 6.

Tableau 1

Exemple	Additif	Phase aqueuse			Phase organique			Temps de décantation
		1,3-DCPol (% g/g)	Eau (% g/g)	HCl (% g/g)	1,3-DCPol (% g/g)	Eau (% g/g)	HCl (% g/g)	
1	0.0001	15.92	84.09		86.50	13.50		moins d'une minute
2	0.001	15.14	84.86		86.30	13.70		moins d'une minute
3	0.01	16.24	83.72	0.037	86.45	13.55	0.004	moins d'une minute
4	0.1	15.84	83.82	0.345	86.73	13.25	0.018	moins d'une minute
5	1	15.93	80.82	3.252	87.98	11.85	0.167	moins d'une minute
1,3-DCPol = 1,3-dichloropropane-2-ol								

Tableau 2

[illegible]

Tableau 3

Exemple	Additif	Phase aqueuse			Phase organique			Temps de décantation
		1,3-DCPol (% g/g)	Eau (% g/g)	NaCl (% g/g)	1,3-DCPol (% g/g)	Eau (% g/g)	NaCl (% g/g)	
11	0.0001	14.80	85.20		86.70	13.30		Phase aqueuse trouble, décantation de plus de 6 h
12	0.001	14.34	85.66		86.80	13.20		Phase aqueuse trouble, décantation de plus de 6 h
13	0.1	14.63	84.69	0.677	87.15	12.85		moins d'une minute
14	1	10.03	84.18	5.792	89.21	10.70	0.086	moins d'une minute
15	2	6.64	81.16	12.205	90.94	8.95	0.105	moins d'une minute
16	3	2.28	72.98	24.734	90.21	9.64	0.148	moins d'une minute
1,3-DCPol = 1,3-dichloropropane-2-ol								

Tableau 4

Exemple	Additif	Phase aqueuse			Phase organique			Temps de décantation
		1,3-DCP	Eau	CaCl ₂	1,3-DCP	Eau	CaCl ₂	
		(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	
17	0.9	8.20	82.170	9.63	90.22	9.75	0.027	moins d'une minute
18	2.7	2.02	68.360	29.61	95.96	4.00	0.043	moins d'une minute
1,3-DCP = 1,3-dichloropropane-2-ol								

Tableau 5

Exemple	Additif	Phase aqueuse			Phase organique			Temps de décantation
	HClO4 (mol/kg)	2,3- DCPol (% g/g)	Eau (% g/g)	HClO4 (% g/g)	2,3- DCPol (% g/g)	Eau (% g/g)	HClO4 (% g/g)	
19	1	13.65	78.09	8.26	85.21	13.40	1.39	Phase organique trouble, décantation environ 1 h
20	2	21.37	64.88	13.75	75.61	19.60	4.79	Phase organique trouble, décantation environ 1 h
2,3-DCPol = 2,3-dichloropropane-1-ol								

Tableau 6

Exemple	Additif	Phase aqueuse			Phase organique			Temps de décantation
	NaCl (mol/kg)	2,3- DCPol (% g/g)	Eau (% g/g)	NaCl (% g/g)	2,3- DCPol (% g/g)	Eau (% g/g)	NaCl (% g/g)	
21	1	8.26	85.76	5.98	90.59	9.35	0.055	moins d'une minute
22	2	5.91	83.03	11.06	91.72	8.20	0.076	moins d'une minute
2,3-DCPol = 2,3-dichloropropane-1-ol								

REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

- 5 (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau
- 10 (b) On soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine.
- (c) On soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.
- 15 2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine de l'étape (c) contient moins de 15 % en poids d'eau.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'opération de séparation est une décantation.
- 20 4 - Procédé selon la revendication 3 dans lequel la décantation est effectuée sous l'action de la pesanteur.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'additif présent à l'étape (c) contient un acide inorganique, un sel inorganique ou un mélange des deux.
- 25 6 - Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'acide est sélectionné parmi les halogénures d'hydrogène, les acides sulfurique, sulfureux, sulfhydrique, nitrique, nitreux, phosphorique, phosphoreux, perchlorique, chlorique, chloreux, hypochloreux, carbonique, borique, et leurs mélanges.

7 - Procédé selon la revendication 6 dans lequel l'acide inorganique est le chlorure d'hydrogène et la teneur en acide inorganique dans la partie concentrée obtenue à l'étape (b) est supérieure ou égale à 0,3 g/kg et inférieure ou égale à 170 g/kg.

- 5 8 - Procédé selon la revendication 5 dans lequel le sel inorganique est sélectionné parmi les halogénures, les sulfates, les hydrogénosulfates, les sulfites, les hydrogénosulfites, les sulfures, les hydrogénosulfures, les nitrates, les nitrites, les phosphates, les hydrogénophosphates, les phosphites, les hydrogénophosphites, les perchlorates, les chlorates, les hypochlorites, les
10 carbonates, les hydrogénocarbonates, les percarbonates, les borates et les perborates de métaux, et leurs mélanges.

9 - Procédé selon la revendication 8 dans lequel le sel inorganique est le chlorure de sodium et la teneur en sel dans la partie concentrée obtenue à l'étape (b) est supérieure ou égale à 0,4 g/kg et inférieure ou égale à 280 g/kg.

- 15 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la séparation est réalisée à une température supérieure ou égale à 10 °C et inférieure ou égale à 100 °C.

- 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la teneur en eau de la portion concentrée obtenue à l'étape (c) est inférieure ou
20 égale à 5 % en poids.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est obtenu au départ de matières premières renouvelables.

- 25 13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel l'agent de chloration contient du chlorure d'hydrogène.

14 - Procédé selon la revendication 13 dans lequel le chlorure d'hydrogène est une combinaison de chlorure d'hydrogène gazeux et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

- 30 15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel l'additif est présent dans le mélange obtenu à l'étape (a).

16 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 5 17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, selon lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 10 18 - Procédé selon la revendication 16 ou 17, dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

19 - Procédé selon la revendication 18 sui d'une fabrication d''épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol.

- 15 20 - Procédé selon la revendication 19 dans lequel l'épichlorhydrine entre dans une fabrication de résines époxy.

Figure 1